

第 1 編 澱粉化學總論

第 1 章 緒 言

一般に植物は空氣中の炭酸ガスと、地中から吸上げる水とから、葉綠素の助けによつて太陽エネルギーを吸収して光合成を行い、簡単に認識出来る最初の生産物として澱粉 (starch) を生成する。1862 年ドイツの植物學者 A. Sachs は日光に當てた生葉をアルコールと煮て葉綠素を除き、これをヨード液につけて葉が青紫色に染まることから澱粉の生成を確認した。この葉中に生成する澱粉を同化澱粉 (assimilation starch) と呼ぶ。

同化澱粉は一時的貯藏物であつて、生葉を暗所におけばやがてヨード呈色反應を示さなくなる。普通の植物の葉では太陽光線が當り初めると早いものは 5 分、普通は 10~20 分で同化澱粉が認められ出し、次第にヨード呈色は濃厚となつて夕方に最高に達するが、夜になると同化は止み、澱粉の移動は續けて行われるから、夜半頃から殆どヨード反應は認め得なくなる。

一方植物が成熟期に近づくと、種子、根、地下莖等の細胞の白色體中に、各植物に特有の形を持つた澱粉粒が現われ、次第にその量を増し遂には貯藏部位の細胞の殆ど全内容を滿すに至る。これを葉の同化澱粉に對し、貯藏澱粉 (reserve starch) と呼ぶ。この部の細胞は母體植物が枯れてしまつた後も生存を續けるが、貯藏澱粉は極く少量消費されるだけで長くそのまま貯えられ、適當な時期、状態に於て、次代幼植物が發芽生長を起す際に初めて分解利用され、幼植物が葉綠素を作つて自ら光合成を行うに至る迄のエネルギーの給源となる。吾々が食品或は工業用原料として使用する澱粉は總てこの貯藏澱粉である。

本書に於てこの同化及び貯藏澱粉の性質、構造、生成、分解等を有機化學、酵素化學及び X 線的研究等の各方向から考察するのであるが、本編に於て

は主として有機化學の立場から澱粉及びその構成物質に關する諸問題を記述する。

第 2 章 グルコース (葡萄糖)

第 1 節 澱粉の構成單位

普通の貯藏澱粉を蒸餾例えば 2% の鹽酸と熱して加水分解すると 95% の收量で D-glucose を得る。又酵素例えば麥芽粉末を作用させると大量の maltose と共に相當量の D-glucose を生ずる。従つて澱粉の化學的の構成單位は D-glucose のみと考えられる。それ故に澱粉化學を理解する爲には、この D-glucose の性質を詳しく知つておく必要がある。

一方植物の骨格成分を爲すセルロースも D-glucose のみから成るのであるが、セルロースと澱粉との間の著しい性質の差はただ D-glucose の結合方法の差のみによるものである。

第 2 節 D-glucose の立體構造

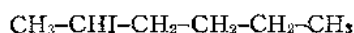
D-glucose は澱粉の分解によつて生ずるばかりでなく、天然に遊離の形で多くの果物特に成熟葡萄果實中に大量に含まれ、快い甘味を有するので glucose (glyco 甘い) と名づけられ、又葡萄糖 (grape-sugar) とも呼ばれる。この天然葡萄糖は光學的に偏光面を右に廻すので初め *dextro* の頭文字をとり *d-glucose* と呼んだのであるが、その後これは旋光方向とは無關係に構造上の區別を示すようになった。最近アメリカでは構造上の區別を small capital D, L で表わし實際の旋光方向は (*dextro*), (*levo*) で表わす規定¹⁾となつた。例えば D(*dextro*)-glucose, D(*levo*)-fructose 等とする。

分子式は $C_6H_{12}O_6$ で、他の類縁物質と同じく C と H_2O とが一定の比率に

1) Carbohydrate Nomenclature: *Chem. and Eng. News*, 26, No. 22, (1948);
河上肇, 小林恒夫: 化學の領域, 3, 519 (1949)

存在するように見える。この點からこれら一群の化合物に炭水化物或は含水炭素 (carbohydrate) の名が與えられた。

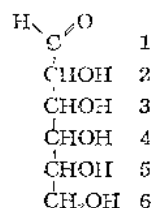
D-glucose は色々のアルデヒド試薬と反應して 1 個のアルデヒド基の存在を示す。例えば phenyl hydrazine と作用して phenyl hydrazone, hydroxylamine により oxime, mercaptane により mercaptal を作る。又 5 個のアセチル化される -OH 基がある¹⁾ (この中の 1 個が hemiacetal の -OH であることは後に解つた)。更に沃化水素酸で完全に還元すると *n*-hexyl-iodide



を生ずる。

以上の諸點から必然的に D-glucose は 2, 3, 4, 5, 6-penta-hydroxy-hexanal であると考えられていた。

然る時は右圖から明かな如く、2, 3, 4, 5 位の 4 個の C は夫々異なる原子及び原子團を有するから何れも不齊炭素 (asymmetric carbon) であり、1 個の不齊炭素につき 2 個の立體異性體 (stereoisomer) が存在するから、第 1 圖で示される炭素 6 個から成る糖類 (hexose) では $2^4=16$ 個の異性體が存在する筈である。この理論的に可能な 16 個の異性體を第 2 圖に示す。尙 a, b は何れも互に鏡像に當り何れかが D 形と定まれば、他方は L 形である。2 から 5 番目の C とそれにつく H は省略する。

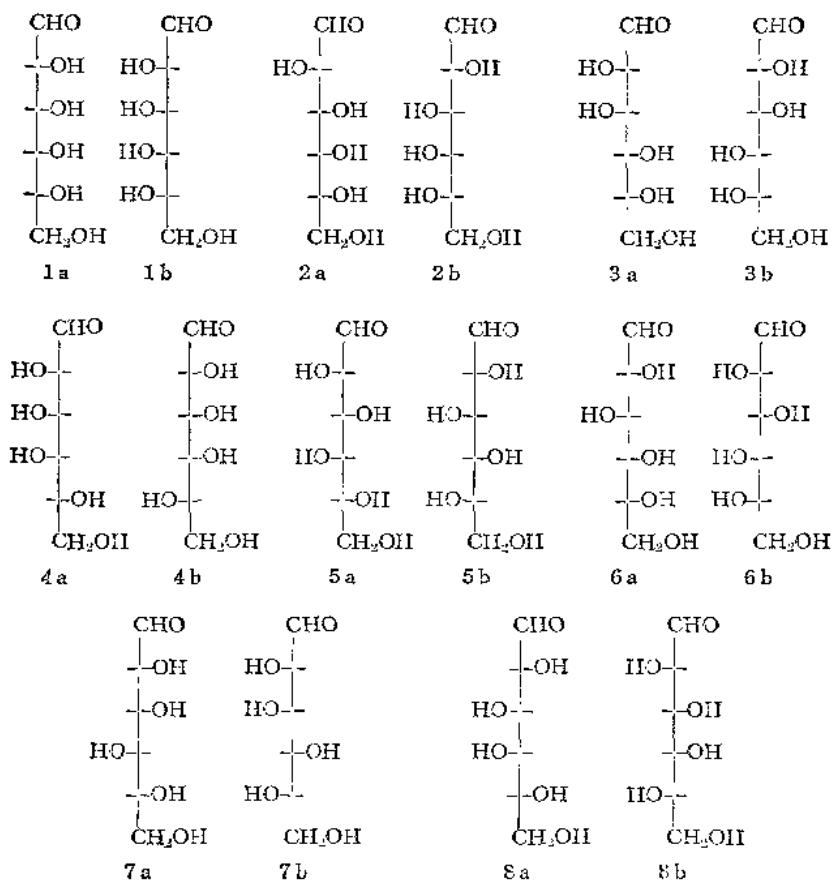


第 1 圖
hexose の一般式

この 16 個中の 1 個が D-glucose なのであるが、これを定める困難なしかも興味深い謎を解いたのは不世出の大化学者 E Fischer²⁾ であつた。

1) C. Tanret: *Bull. soc. chim.*, **13**, 261 (1895)

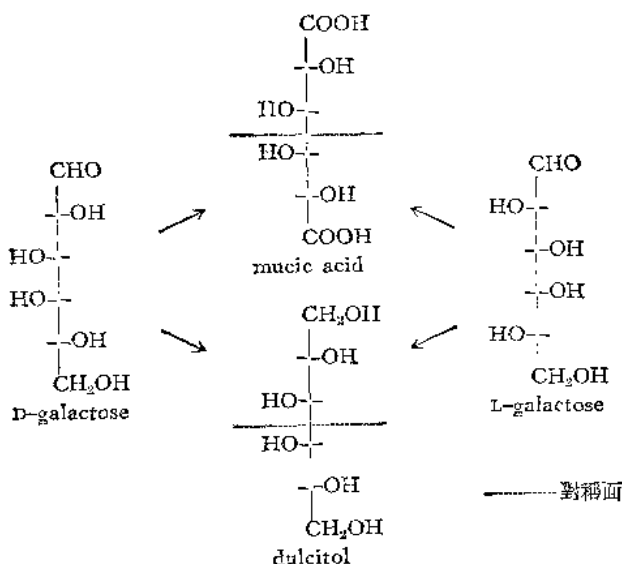
2) Emil Fischer: *Ber.*, **24**, 1836, 2683 (1891); **27**, 382, 3189 (1894)



第2圖 hexose の異性體

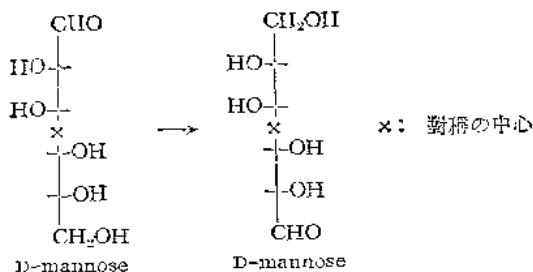
この謎を解く鍵として使われたものは主として次の實驗事實であつた。

(1) C_1 のアルデヒドと C_6 の第1級アルコールとを酸化して dicarboxylic acid とするか、或は C_1 のアルデヒド基を還元し第1級アルコールとして所謂頭と尾とを同一とすると、或る種の天然の糖類では4個の不齊炭素がそのまゝ存在するにも拘わらず、光學的に不活性となる。これは分子内に對稱面が生じたからである。



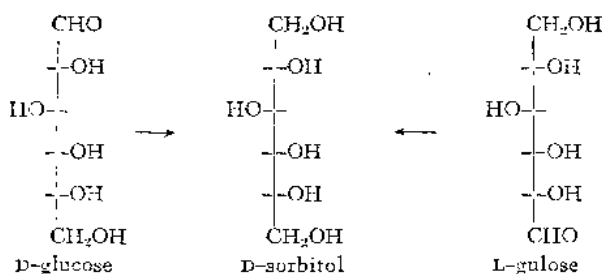
第 3 圖 D-galactose の酸化及び還元

(2) 或る糖では頭と足を入れかえると出發物と同一の糖となる。これは全不齊炭素に關して對稱の中心がある場合にのみ可能である。D-mannose はこれに屬する。



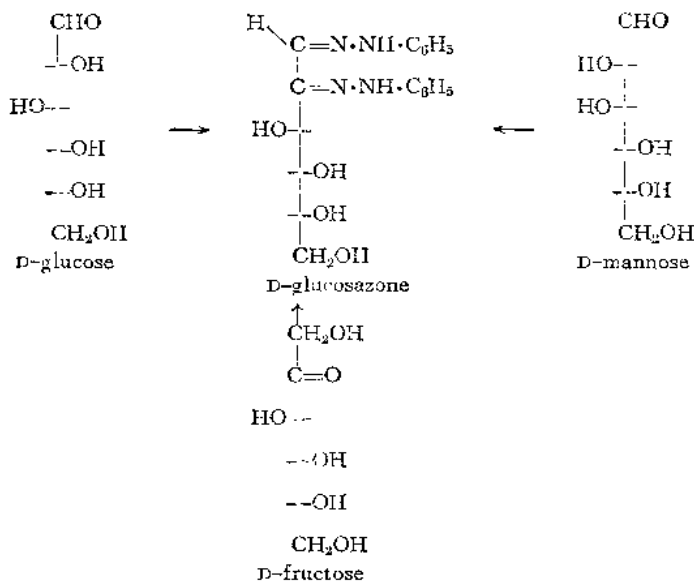
第 4 圖 D-mannose で頭と足の入れかえ

(3) 異つた 2 種類の糖から同一の糖アルコール或は dicarboxylic acid が生ずる場合には、この 2 種の糖は頭と足が入れ違つているだけである。然してその一方は D-, 他方は L- 系に屬する。



第 5 圖 D-glucose と L-gulose の還元

(4) aldose (アルデヒド基を持つ糖) で、異なる糖から同一の osazone を与える場合にはそれらの糖は互に C_2 の立體配置が異なるだけである。これらを互に epimeride であるという。尚 ketose (ケトン基を持つ糖) で aldose と同一の osazone を与えるものは、そのケトン基を C_2 に持っている。



第 6 圖 D-glucose, D-mannose, D-fructose の osazone

さてこれらの鍵によつて D-glucose の構造を定めることが出来る。

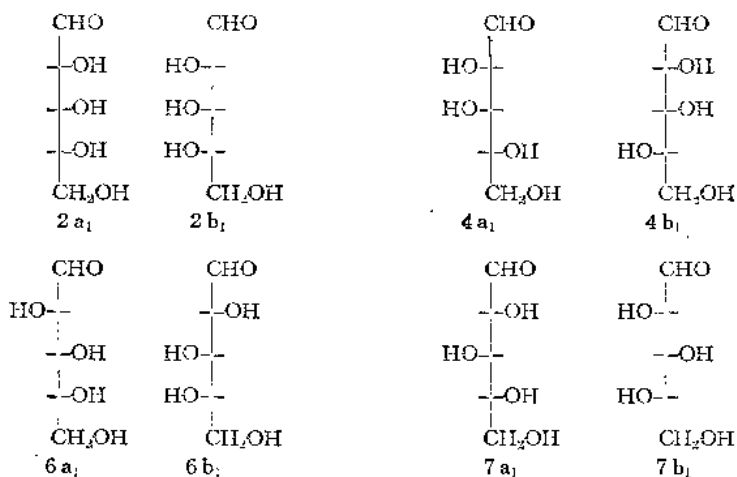
(a) D-glucose から導かれる dicarboxylic acid (D-saccharic acid) 及

び糖アルコール (D-sor' itol) は光學的活性であるから、鍵 (1) によつて D-glucose は第 2 圖の 1 a, 1 b, 8 a, 8 b ではない。

(b) D-glucose の頭と足を入れかえると他の糖 (L-gulose) に變ずる。従つて (2) により 3 a, 3 b, 5 a, 5 b の可能性は除かれる。

(c) D-glucose から C₁ を除き、炭素 5 個から成る糖 (pentose) を作り、このものを更に dicarboxylic acid 或は糖アルコールにかえると、矢張光學的活性物質を得る。

今 D-glucose の式として残つている 8 個の式から C₁ を除いて得られる pentose の式を第 7 圖に掲げる。



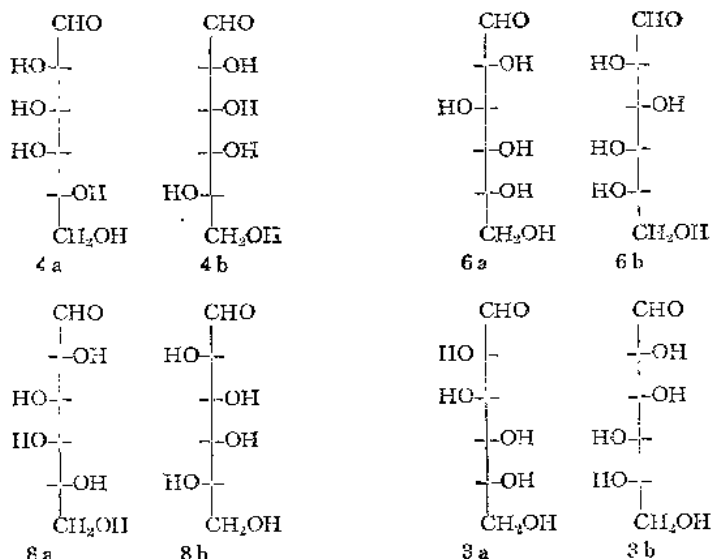
第 7 圖 pentose の配位式

然るに D-glucose から導かれた pentose は活性の dicarboxylic acid 及び糖アルコールを興えるのであるから、(1) により 2 a₁, 2 b₁, 7 a₁, 7 b₁ 従つて第 2 圖の hexose の式としては 2 a, 2 b, 7 a, 7 b が除かれる。

(d) かくて D-glucose は 4 a, 4 b, 6 a, 6 b の 4 個の中の何れかである。

一方 D-mannose は D-glucose と同一の osazone を作る。鍵 (4) からこの両者は唯 C₂ の立體配置が異なるのみである。従つて D-mannose の式としては、

上の 4 個の D-glucose の式の他に尙 4 個の式が可能である。



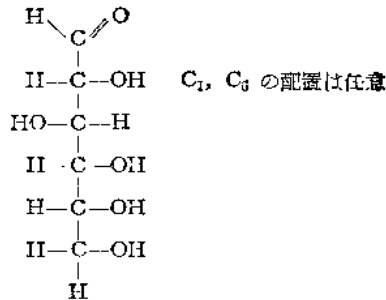
第 8 圖 D-mannose の可能な式

ところが D-mannose から導かれる dicarboxylic acid (D-mannosaccharic acid) と糖アルコール (D-mannitol) は活性であるから 8 a, 8 b は除かれる。又 D-mannose では頭と足を取りかえると再びもとの D-mannose にかえるから、鍵 (2) により 4 a, 4 b, 6 a, 6 b も當然除かれなければならない。従つて D-mannose の式としては 3 a 或は 3 b 以外にはない。

然らば D-mannose の epimeride として D-glucose は 6 a, 6 b の何れかでなければならない。

然し D-glucose がこの兩式の何れであるかは當時絶對的に定める方法はなく全く任意の問題であつた。そこで E. Fischer は 6 a を D-glucose の式として選んだ。従つて 6 b は L-glucose に相當する。即ちアルデヒド基を上、第 1 級アルコール基を下に書いた時、C₅ の立體配置に従い、その OH 基が右方にあるものを D-glucose と定めたのである。かくて D-glucose の構造式は一

應第 9 圖の如く定められた。



第 9 圖 D-glucose の構造式

E. Fischer は D-glucose のみではなく、殆どあらゆる単糖類の立體配置を定め、しかも D-glucose から導かれ或は D-glucose に導かれる構造の糖類を D-系列、その對稱體 (antipode) を L-系列と定めた。従つて前述の如くこの D, L は實際の旋光方向 (*dextro*) 或は (+) 及び (*levo*) 或は (-) とは全く無關係である。

ところがこの Fischer の分類法では 1, 2 不明確な點も生ずるので、Wohl 等¹⁾ は右旋性の glycerinaldehyde を D-型の出發物として、これから Kiliani²⁾ の反應によつて順次炭素數を増して四、五、六炭糖を作り全部の D-系列の糖の立體構造を明確に分類した。これを第 10 圖に掲げる。重要な天然糖は殆ど全部この系列にある。

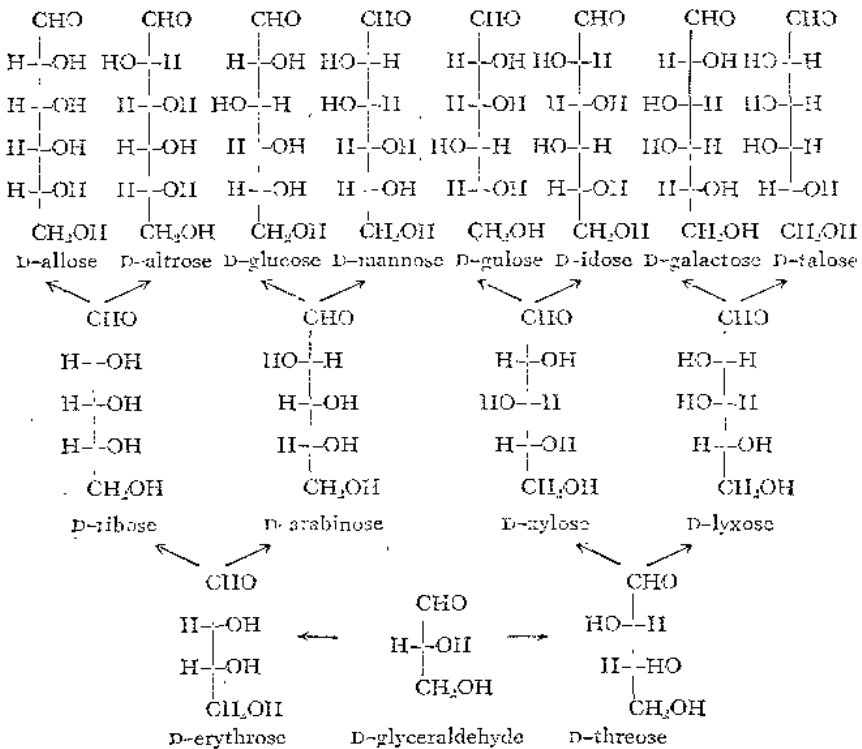
L(*levo*)-glycerinaldehyde からは全く同様にして L-系列の糖の構造が定められる。

尙前述のように D-glycerinaldehyde 従つて D-glucose の立體配置は全く任意に定められたのであつたが、1938 年 Werner Kuhn³⁾ によつて吸收帶と旋光との關係から D-glycerinaldehyde の立體配置が、從來書かれた構造と一致することが絶對的に定められた。

1) A. Wohl, K. Freudenberg: *Ber.*, **56**, 309 (1923)

2) H. Kiliani: *Ber.*, **18**, 3066 (1885)

3) W. Kuhn: *Naturwiss.*, **26**, 289, 315 (1938)



第 10 圖 glyceraldehyde から導かれる D-系列の單糖類

第 3 節 D-glucose の環狀構造

前述の如く D-glucose の立體構造が明かにされたのであるが、尙種々疑問の點は残つてゐた。即ち一般に單糖類は種々のアルデヒド試薬と反應して確かにアルデヒドの性質を示すのであるが、一方アルデヒドの特性反應である Schiff の反應（脱色したフクソン溶液を赤變する反應）を現わさない。

又例えば D-glucose の結晶を水に溶かしその旋光度を測定すると、溶かした直後は $[\alpha]_D = +110^\circ$ に近い値を示すが、この値は時間と共に減少し約 24 時間を経ると $[\alpha]_D = +52.7^\circ$ となつて一定に止り、所謂變旋光 (mutarotation)

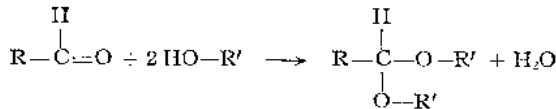
を示す¹⁾。更に D-glucose をメタノールに溶かし、鹽化水素ガスを加えて温めると簡単に1個のメチル基が入つて、所謂 methyl glucoside が出来るが、これに性質の異つた2種類が存在する²⁾。

これらの現象を説明する爲 1883年 Tollens³⁾ は D-glucose が分子内半アセタール (hemiacetal) 結合をして環状構造をとるべきことを主張し、E. Fischer も methyl glucoside のこの形を認めたが⁴⁾、彼等はその構造は決定せず、吡ラクトン環からの類推から今日の furanoid 形を考へていた。

しかし Purdie 及び Irvine⁵⁾ はこの環状構造の決定に D-glucose の methyl ether を用いることを發見し、Haworth, Hirst 等⁶⁾ はこの方法によつて、單糖類の環状構造ばかりでなく、多くの二糖類、三糖類の構造をも確定して今日の糖化学を築き上げた。

これらの研究を綜合して D-glucose の構造を説明する。

一般にアルデヒド或はケトンアルコール類と反應してアセタール (acetal) を作る。



ところが單糖類は直接には眞性のアセタールを作らない。しかし分子内でそのアルコール基の1個と結合して、所謂 hemiacetal を作り環状構造をとる。従つて C₁ にも OH 基が存在する譯であるから、この C も當然不齊炭素である。即ち D-glucose には C₁ に基く立體異性體が2個存在する筈である。變旋光の現象及び methyl glucoside に2個あることはこれでよく説明出来る。

1) C. Tanret: *Bull. soc. chim.*, **13**, 728 (1895); **15**, 359 (1896)

2) E. Fischer: *Ber.*, **26**, 240 (1893); **28**, 1145, 1151, 1433 (1895)

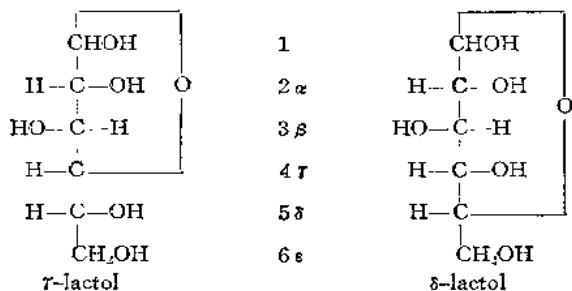
3) B. Tollens: *Ber.*, **16**, 922 (1883)

4) E. Fischer: *Ber.*, **45**, 456 (1912)

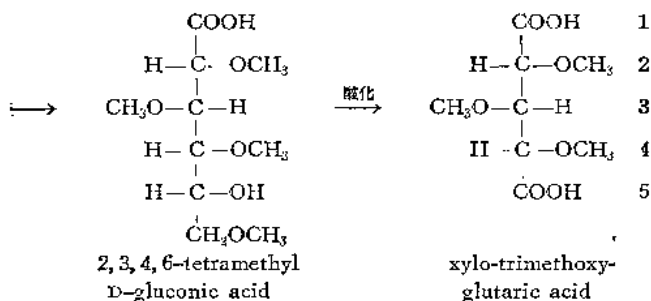
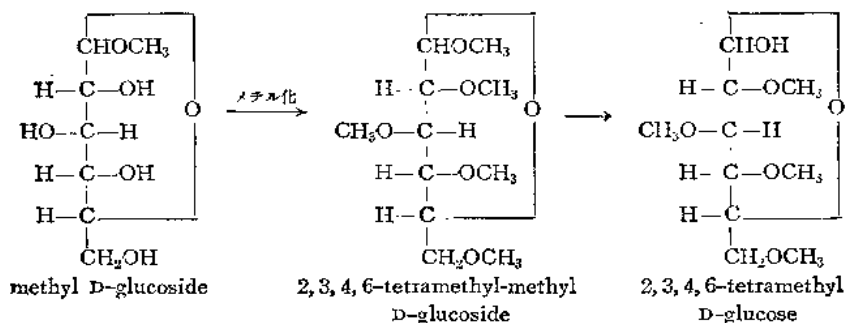
5) T. Purdie, J. C. Irvine: *J. Chem., Soc.*, **83**, 1021 (1903)

6) W. N. Haworth, E. L. Hirst 等: *J. Chem. Soc.*, 1899 (1926); 1040, 1513, 2308, 2349, 2428, 2432, 2436, 3136 (1927); 611 (1928) 等

又眞性のアルデヒドではないから、Schiff の試薬は還元しないが、水溶液中では微量のアルデヒド形も平衡状態となつて存在するものとすれば、種々のアルデヒド試薬と作用することも説明可能である。



第11圖 lactol 構造

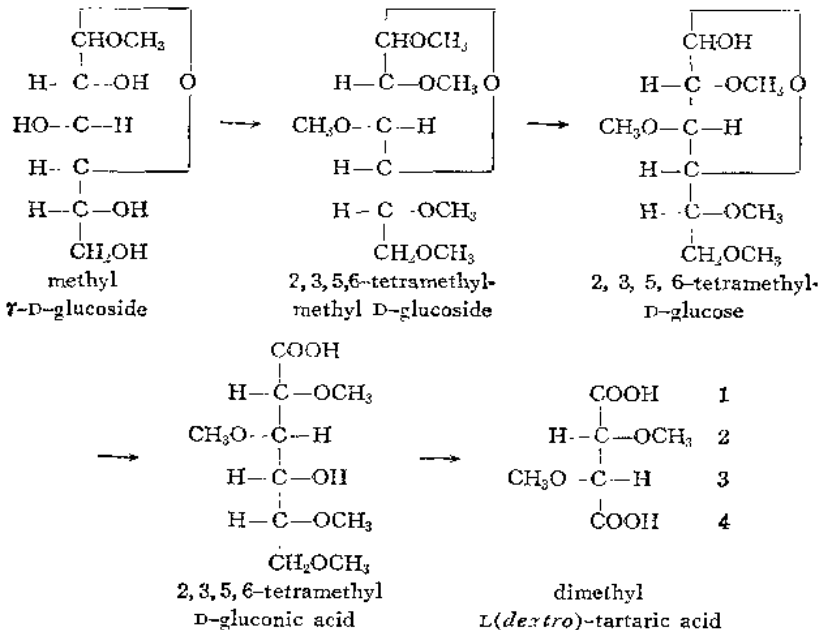


第12圖 lactol 環の位置の決定

hemiacetal 構造は又 lactol と呼ばれる。これは lactone のカルボニル

酸素 (on) の代りに、水酸基 (ol) があるという意味である。前述の如く Tol-
lens 等は γ -lactone (五角環) が δ -lactone (六角環) に比べて遙かに安定な
ことから第 11 圖左のような五角環 lactol を考えたのであるが、Haworth 等
の第 12 圖に示す実験成績により、第 11 圖右の六角環 lactol 構造が主體であ
ることが決定した。C₁ の立體配置に就ては後述する。

一方 E. Fischer は普通の D-glucose をメチル化して 2 種の methyl
glucosides を分離した他に、室温で鹽化水素を作用させた場合に少量の不安定
の methyl D-glucoside をも得て、これを methyl γ -D-glucoside と名づけて
いたが、このものに第 12 圖と同様の操作を施すと第 13 圖の如く dimethyl-
L(*dextro*)-tartaric acid を得る。即ちこれが五角環を持つ D-glucoside で



第 13 圖 γ -glucoside 環の位置決定

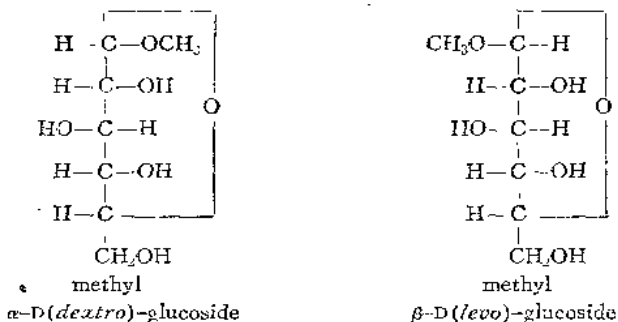
1) E. Fischer: *Ber.*, 47, 1980 (1914)

ある。γ-glucose にも C₁ の配置による α-, β- の兩形のあることも知られている¹⁾。

さてこのように D-glucose の C₁ の OH 基は他のアルコール性の OH 基と異り極めてエーテル化され易く又逆に加水分解されやすい。従つてこの OH 基と他のアルコール分子とから生ずるエーテルを特に glucoside (配糖體) といつて他のエーテル類と區別する (glucose を含む種々の糖類の配糖體を一般に glycoside と總稱する)。又この OH 基を特に glucosidic 或は functional (官能的) OH 基と稱する。

前述のように D-glucose から 2 種類の methyl D-glucosides が得られたが、それらの間の最も明かな差別はその旋光性である。即ち一方は $[\alpha]_D = +158.9^\circ$ であり、他方は -34.2° である。これを α 及び β で區別するのであるが、glucose ばかりでなくあらゆる糖類を通じて D-系列では右旋性の強いものを α- と呼ぶこととし、逆に L-系列では左旋性の強い方の glycoside を α- と呼ぶことに諸家の意見が一致した²⁾。即ち $[\alpha]_D = +158.9^\circ$ のものが methyl α-D-glucoside であり、 $[\alpha]_D = -34.2^\circ$ のものが methyl β-D-glucoside である。

このように glycoside の α, β は C₁ の立體配置とは無關係に定めたのであ



第 11 圖 methyl D-glucoside の構造

1) K. Freudenberg, R. M. Hixon: *Ber.*, 56, 2119 (1923)

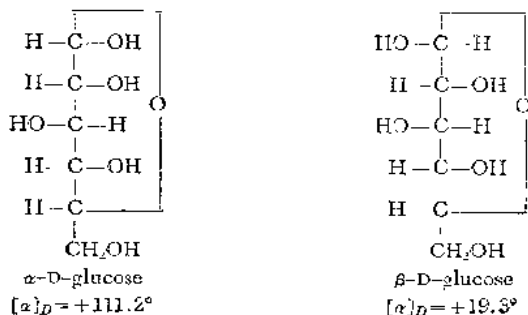
2) C. S. Hudson: *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 66 (1909)

るが、現在では Freudenberg の提案に従つて、C₁ の OH が、糖の D、L を決定する C₅ の OH と同一方向にある場合を α とし、反対方向にある場合を β としている。

これらはいずれの糖によつて容易に D-glucose とメタノールとに加水分解される。

しかし最も興味深いのは酵素による methyl glucoside の分解である。即ち methyl α -D-glucoside は酵母に含まれる α -glucosidase (maltase) と名づけられた酵素によつて α -D-glucose とメタノールとに分解されるが (Walden 轉位を起さない)、methyl β -D-glucoside は全く分解されない。逆に植物種子の仁から得られる emulsin と稱する酵素によつては methyl β -D-glucoside は β -D-glucose に分解するが α -形は全く作用を受けない¹⁾。従つて emulsin は β -glucosidase を含んでいる譯である。このことは maltose の構造、引いては澱粉の構造決定に重要な點である。

このように D-系列では右旋性の強い methyl α -D-glucoside から右旋性の強い α -D-glucose が導かれることが確められ、一般に右旋性の強いものを遊離糖でも α -形と定めることになつたのである。L-系列では逆に左旋性の強いものが α -形である。

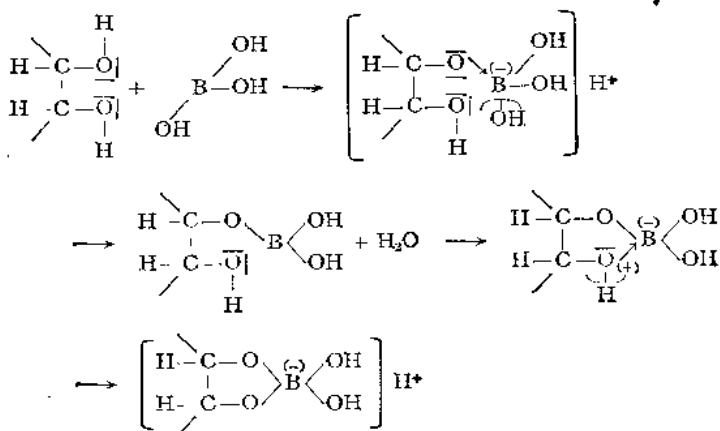


第 15 圖 D-glucose の構造

1) E. F. Armstrong: *J. Chem. Soc.*, 1305 (1903)

かくて遊離の *D*-glucose に第 15 圖の環狀式が與えられた。

この α , β の立體配置は前述のように任意に定めたのであるが、絶對的にもこの配置をとつているらしい。即ち Böeseken¹⁾ は硼酸 $B(OH)_3$ 水溶液中で *D*-glucose の旋光度と同時に電氣傳導度を測定して兩者の間に一定の關係のあることを認めた。一般に硼酸は水溶液中で水を解離して弱酸として働くが、*cis* に OH 基を持つ環狀化合物があるとこれと結合してイオン解離度を増し従つて傳導度を上げる。硼酸が 2 分子の diols と結合する場合も考えられる。



第 16 圖 硼酸と diol との結合

ところで α -*D*-glucose は C_1 と C_2 につく OH 基が *cis* であるから、初めは傳導度も大であるが、次第に β -形に移つて行くにつれ *trans* 形が多くなるので、右旋性を減少すると同時に傳導度も減少してゆく。 β -*D*-glucose では全く逆に右旋性と傳導度が時間と共に増大する。

同様の現象が *D*-galactose, *D*-xylose, *L*-arabinose で認められた。

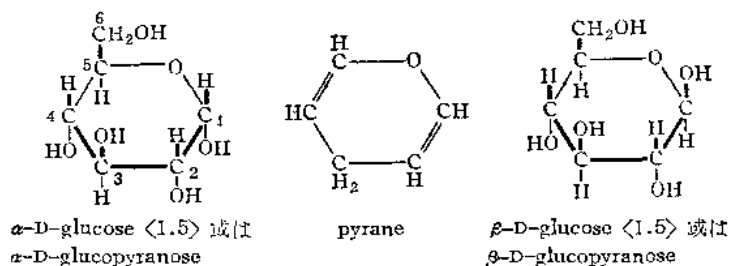
ところが β -*D*-mannose ではこの理論と一致しない實驗結果が出ているのであるが、Micheel²⁾ 等は水溶液中では不安定な五角環も共存しその爲に混亂が

1) J. Böeseken: *Ber.*, **46**, 2612 (1913)

2) F. Micheel, H. Micheel: *Ber.*, **63**, 386 (1930)

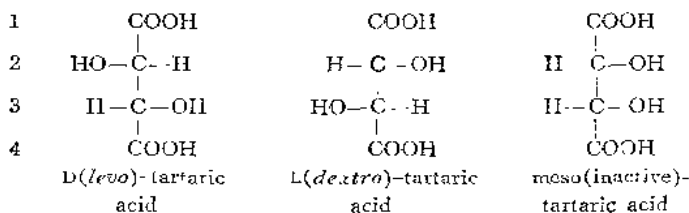
生じたのであろうと説明している。即ち D, L の絶対性ほど確實ではないが、 α , β の立體配置も大體分子の眞の状態を表わしているものと考えてよからう。

このように D-glucose の投形式と分子の實際の形態とが一致するというような所迄來て見ると第15圖の D-glucose の表式は如何にも不自然である。そこで Haworth¹⁾ はこの式を下のような六角環狀式で現わすことを提唱し現在廣く用いられて來ている。



第17圖 D-glucose の六角環狀式

元來糖類のアルデヒド形投影式は最初に立體構造が研究された酒石酸の投影式に起因しているのである。即ち酒石酸には D, L, 及び meso の3種の立體異性體 (元來2個の不齊炭素に相當して $2^2=4$ 個の異性體がある筈であるが, meso 形では分子内に對稱面が出来る爲1種となり不活性となる) があり, これらを區別する爲に下の立體配置式を用いる。



第18圖 酒石酸の立體配置圖*

* D-tartaric acid は従來 L-tartaric で記載され, しかもその絶対の配置も従來の式と一致しているのであるが, ここではアメリカの新命名法 (第2章第2節) に従う。

1) W. N. Haworth: *The Constitution of Sugars*, London, 1929; *Die Konstitution der Kohlenhydrate*, Dresden, (1932)